



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 210 487
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 86109384.7

⑪ Int. Cl. 4: A 01 N 47/30
A 01 N 47/42

⑭ Anmeldetag: 09.07.86

⑬ Priorität: 12.07.86 CH 3036/85
20.05.86 CH 2019/86

⑬ Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.02.87 Patentblatt 87/6

⑭ Erfinder: Drabek, Jozef, Dr.
Bonkenstrasse 12
CH-4104 Oberwil(CH)

⑬ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑭ Vertreter: Zumstein, Fritz, Dr. et al.,
Bräuhausstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

⑬ Verwendung von N-(4-Phenoxy-2,6-diisopropylphenyl)-N'-tert.-butylthioharnstoff zur Bekämpfung von weissen Fliegen.

⑭ Die Verwendung von N-(4-Phenoxy-2,6-diisopropylphenyl)-N'-tert.-butyl-thioharnstoff zur Bekämpfung von Insekten der Familie Aleyrodidae (weisse Fliegen), insbesondere von Nymphen und Adulten resisternter *Bemisia tabaci*-Stämmen, in Baumwoll- und Gemüsekulturen.

EP 0 210 487 A1

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

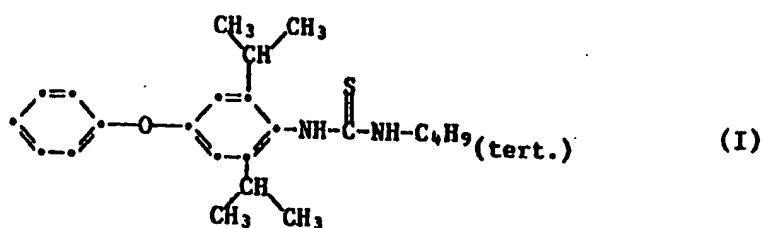
5-15421/1+2

Verwendung von N-(4-Phenoxy-2,6-diisopropylphenyl)-N'-tert.butyl-thioharnstoff zur Bekämpfung von weissen Fliegen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von N-(4-Phenoxy-2,6-diisopropylphenyl)-N'-tert.butyl-thioharnstoff zur Bekämpfung von Insekten der Familie Aleyrodidae (weisse Fliegen).

Die weissen Fliegen zählen zur Gruppe von wichtigen Schädlingen in Baumwoll- und Gemüsekulturen, wobei sowohl Freiland- als auch Gewächshausgemüse stark in Mitleidenschaft gezogen wird. Verschiedene Arten dieser Schädlinge haben gegenüber den bis jetzt zu ihrer Bekämpfung eingesetzten Wirkstoffen, wie z.B. organischen Phosphorverbindungen und Pyrethroiden Resistenz, entwickelt.

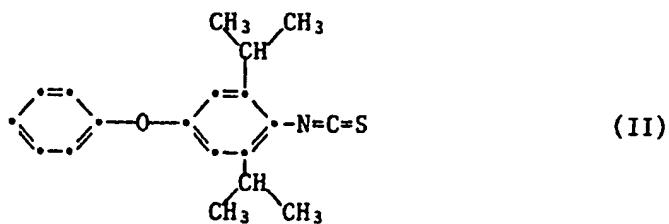
Ueberraschenderweise wurde nun gefunden, dass mit der aus der DE-OS Nr. 3 034 905 bekannten Verbindung der Formel



nicht nur sensible, sondern auch resistente Aleyrodidae-Arten erfolgreich bekämpft werden können. Zur Familie der Aleyrodidae gehören u.a. die Gattung Trialeurodes, wie z.B. die Spezies *Trialeurodes brassicae*, *Trialeurodes vaporariorum* oder *Trialeurodes vittata*, und die Gattung *Bemisia*, wie z.B. *Bemisia giffardi*, *Bemisia*

inconspicua oder insbesondere *Bemisia tabaci*. Dabei ist zu bemerken, dass alle Entwicklungsstadien unter Kontrolle gebracht werden können. Besonders vorteilhafte Resultate werden gegen Nymphen und Adulte von sensiblen und insbesondere resistenten Stämmen erzielt.

Die erfindungsgemäss zu verwendende Verbindung der Formel I kann in an sich bekannter Weise durch Umsetzung des Isothiocyanates der Formel



mit tert. Butylamin hergestellt werden.

Das Verfahren wird im Vakuum oder bei normalem Druck bei einer Temperatur von 0° bis 100°C, vorzugsweise bei 20° bis 50°C, und gegebenenfalls in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich z.B. Aether und ätherartige Verbindungen, wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Dioxan, 1,2-Dimethoxyäthan und Tetrahydrofuran; Amide, wie N,N-dialkylierte Carbonsäureamide; aliphatische, aromatische sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol, Toluol, Xylole, Chloroform und Chlorbenzol; Nitrile wie Acetonitril; Dimethylsulfoxid und Ketone wie Aceton und Methyläthylketon.

Die Verbindung der Formel II ist bekannt und kann nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Verbindung der Formel I wird in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und wird daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen werden den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffes mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z.B. Xyloolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Aether und Ester, wie Aethanol, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Essigester, Propylmyristat oder Propylpalmitat, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle wie epoxidiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; Silikonöle oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen,

wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Dariüberhinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen wie wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen eignen sich die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren ($C_{10}-C_{22}$), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Tallöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäuremethyl-taurin-salze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfinsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfinsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfinsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B.

die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutynaphthalinsulfinsäure, oder eines Naphthalinsulfinsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxid-Adduktes und Phospholipide in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoläther-derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxid-Addukte an Polypropylenglykol, Aethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykoleinheit 1 bis 5-Aethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanole, Ricinusölpolyglycoläther, Ricinusölthioxilat, Polypropylenglykolen-Polyäthylenoxid-Addukte, Tributylphenoxypropyläthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypropyläthanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als

Halogenide, Methylsulfate oder Aethylsulfate vor, z.B. das Stearyl-trimethylammoniumchlorid oder das Benzyldi(2-chloräthyl)-äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979; Dr. Helmut Stache "Tensid Taschenbuch", Carl Hanser Verlag München/Wien 1981.

Die pestiziden Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 %, insbesondere 0,1 bis 95 %, Wirkstoff der Formel I, 1 bis 99,9 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 25 %, eines Tensides.

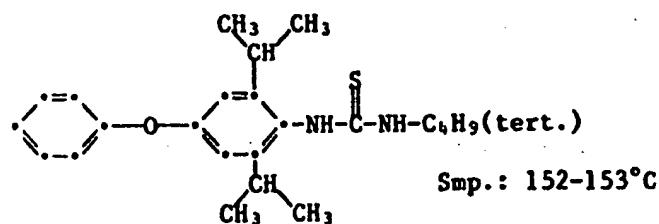
Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

- 7 -

Beispiel 1: Herstellung von N-(4-Phenoxy-2,6-diisopropylphenyl)-N'-tert.butyl-thioharnstoff.

19,2 g N-2,6-Diisopropyl-4-phenoxyphenylisothiocyanat werden mit 10 ml Toluol verdünnt und dann mit 13,7 g tert. Butylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend 12 Stunden bei 20-25°C gerührt. Nach dem Eindampfen und mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan erhält man die Verbindung der Formel



Beispiel 2: Formulierungsbeispiele für den Wirkstoff gemäss dem Herstellungsbeispiel 1

(% = Gewichtsprozent)

<u>2.1 Emulsions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff gemäss dem Herstellungsbeispiel 1	10 %	25 %	40 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	-	5 %	8 %	6 %
Ricinusöl-polyäthylenglykoläther (36 Mol AeO)	-	5 %	-	-
Tributylphenol-polyäthylenglykoläther (30 Mol AeO)	-	-	12 %	4 %
Ricinusölthioxilat	25 %	-	-	-
Cyclohexanon	-	-	15 %	20 %
Butanol	15 %	-	-	-
Xylolgemisch	-	65 %	25 %	20 %
Essigester	50 %	-	-	-

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

2.2 Lösungen

	a)	b)
Wirkstoff gemäss dem		
Herstellungsbeispiel 1	10 %	5 %
Aethylenglykol-monomethyl-		
äther	-	-
Polyäethylenglykol (MG 400)	70 %	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	20 %	-
Epoxidiertes Kokosnussöl	-	1 %
Benzin (Siedegrenzen	-	94 %
160-190°C)		

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

2.3 Granulate

	a)	b)
Wirkstoff gemäss dem		
Herstellungsbeispiel 1	5 %	10 %
Kaolin	94 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	-
Attapulgit	-	90 %

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschliessend im Vakuum abgedampft.

2.4 Stäubemittel

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff gemäss dem				
Herstellungsbeispiel 1	2 %	5 %	5 %	8 %
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	5 %	-	-
Talkum	97 %	-	95 %	-
Kaolin	-	90 %	-	92 %

Durch inniges Vermischen der Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel.

<u>2.5 Spritzpulver</u>	a)	b)	c)
Wirkstoff gemäss dem			
Herstellungsbeispiel 1	20 %	50 %	75 %
Na-Ligninsulfonat	5 %	5 %	-
Na-Laurylsulfat	3 %	-	5 %
Na-Diisobutylnaphthalinsulfonat	-	6 %	10 %
Octylphenolpolyäthylenglykol-			
äther (7-8 Mol AeO)	-	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	10 %
Kaolin	67 %	27 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

2.6 Extruder Granulat

Wirkstoff gemäss dem	
Herstellungsbeispiel 1	10 %
Na-Ligninsulfonat	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %
Kaolin	87 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

2.7 Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff gemäss dem	
Herstellungsbeispiel 1	3 %
Polyäthylenglykol (MG 200)	3 %
Kaolin	94 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

2.8 Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff gemäss dem

Herstellungsbeispiel 1	40 %
Aethylenglykol	10 %
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6 %
Na-Ligninsulfonat	10 %
Carboxymethylcellulose	1 %
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8 %
Wasser	32 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Beispiel 3: Biologische Prüfung

a) Wirkung verschiedener Insektizide im Vergleich zum Wirkstoff der Formel I gegen sensible und resistente Adulte von *Bemisia tabaci*

Baumwollblätter werden in die Testlösung (Wirkstoffkonzentration von 0,1 bis 4100 ppm) eingetaucht. Auf die behandelten Blätter werden dann in bedeckten Petri-Schalen 20-50 sensible resp. resistente Adulte von *Bemisia tabaci* plaziert.

Von jeder Konzentration werden zwei Tests durchgeführt.

Nach 24 Stunden wird die Mortalität durch Auszählen bestimmt. Aus der prozentualen Abtötung bei den einzelnen Konzentrationen wird dann die Dosis-Mortalitäts-Linie nach der Probit-Analysenmethode berechnet und aus diesen Linien die LC₅₀-Werte bestimmt (vgl. L. BANKI: Bioassay of pesticides in the laboratory: 1978).

Die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Substanz	LC ₅₀ -Werte in ppm	
	sensibler Stamm von Bemisia tabaci	resistenter Stamm (Sudan) von Bemisia tabaci
Verbindung der Formel I	11,6	12,3
Monocrotophos	6,5	1327
Dicrotophos	12,8	1202
Dimethoat	12,2	4029
Thiodicarb	4,5	>4000
Methamidophos	5,8	>4000
Fenvalerat	1,8	56
Deltamethrin	0,2	75
Cypermethrin	2,9	140

b) Wirkung von Endosulfan im Vergleich zum Wirkstoff der Formel I gegen Nymphen von resistenten Bemisia tabaci

Vom Wirkstoff der Formel I und von Endosulfan wird eine Konzentrationsreihe von 500, 250, 125, 60, 30, 15, 7,5 und 3,75 ppm hergestellt. In Töpfen werden je 3 Baumwollpflanzen im Keimblattstadium bereitgestellt, wobei für jede Konzentration 2 Töpfe benötigt werden. Pro Topf werden 50 Adulste eines resistenten Stammes von Bemisia tabaci auf die Pflanzen ausgesetzt und die Pflanzen mit

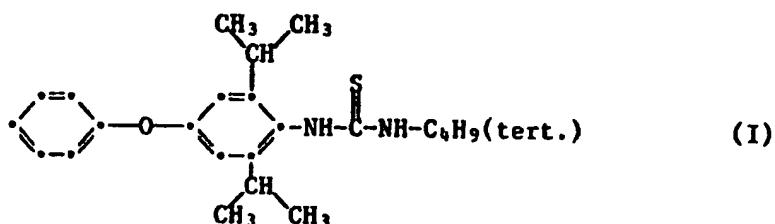
einem Zylinder abgedeckt. Innerhalb von 3 Tagen erfolgt die Eiablage. Die Adulten werden jetzt von den Pflanzen abgesaugt. Nach 10 Tagen befinden sich die Nymphen im 2. Häutungsstadium und nun werden die Pflanzen einer Sprühbehandlung bis zur Tropfnässe unterworfen. Nach 7-10 Tagen erfolgt die Auswertung, indem die Mortalität unter einem Binokular festgestellt wird. Zu diesem Zeitpunkt befinden sich die Nymphen der unbehandelten Kontrolle im Rotaugenstadium.

Die folgende Tabelle gibt für jede Konzentration die Mortalitätsrate in Prozenten an:

Konzentration in ppm	Mortalität in %	
	Verb. I	Endosulfan
3,75	100	0
7,5	100	0
15	100	0
30	100	0
60	100	0
125	100	42
250	100	51
500	100	86

Patentansprüche

1. Die Verwendung der Verbindung der Formel



zur Bekämpfung von Insekten der Familie Aleyrodidae (weisse Fliegen).

2. Verwendung gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von sensiblen und resistenten Aleyrodidae-Arten in Baumwoll- und Gemüsekulturen.

3. Verwendung gemäss Anspruch 2 zur Bekämpfung aller Entwicklungsstadien.

4. Verwendung gemäss Anspruch 3 zur Bekämpfung von Insekten der Gattungen Trialeurodes und Bemisia.

5. Verwendung gemäss Anspruch 4 zur Bekämpfung von Nympchen und Adulten.

6. Verwendung gemäss Anspruch 5 zur Bekämpfung von Bemisia tabaci.

7. Verwendung gemäss Anspruch 6 zur Bekämpfung der Adulten von resistenten Bemisia tabaci-Stämmen.

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Texte	Bereit Ansprech	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)			
D, A	DE-A-3 034 905 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-4,8-14; Seite 7, Verbindung der Formel II; Seite 8, Zeile 22 - Seite 9, Zeile 11; Seite 19, Beispiel Ic und 2-5 * ---	1-7	A 01 N 47/30 A 01 N 47/42			
A	EP-A-0 025 010 (CIBA-GEIGY) * Seite 4, Zeilen 5-29; Ansprüche 14-20,22-24 * ---	1-7				
A	DE-A-2 702 235 (BAYER) * Ansprüche 1,9,11; Seite 28, Zeilen 1-8,36,37 * ---	1-7				
A	EP-A-0 145 662 (CIBA-GEIGY) * Seite 5, Zeile 31 - Seite 6, Zeile 27; Beispiel I; Ansprüche 6,10-14 * -----	1-7				
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4), A 01 N			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenbericht DEN HAAG</td> <td>Abschlußdatum der Recherche 22-10-1986</td> <td>FLETCHER A. S.</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>8 : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenbericht DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 22-10-1986	FLETCHER A. S.
Recherchenbericht DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 22-10-1986	FLETCHER A. S.				